

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika Instituut

KATI KONGI

**Polüakrüülnitriilist elektrokedratud kiu
stabiliseerimise režiimi optimeerimine**

Magistritöö

Juhendajad: TÜ FI vanemteadur Sven Lange

TÜ FI doktorant Madis Umalas

Tartu 2014

SISUKORD

Lühendite ja enim kasutatud mõistete loetelu	3
SISSEJUHATUS	4
Motivatsioon.....	4
Käesoleva töö eesmärk	6
1.KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	7
1.1 Polüakrüülnitriil ja selle omadused	7
1.2 Elektroketrus.....	8
1.3 Kuumutamine	9
1.4 PAN-põhiste süsinikkiudude rakendused.....	12
2.EKSPERIMENTAALOSA	13
2.1 Katseobjektide valmistamine.....	13
2.2 Kasutatud mõõtmismeetodid	17
3.MÕÕTMISTULEMUSED JA ANALÜÜS.....	19
3.1 PAN/DMSO lahuse elektroketrus	19
3.2 Stabiliseerimine	20
3.3 Karboniseerimine.....	24
3.4 PAN-kiududest matt hapnikusensorina	25
KOKKUVÕTE	27
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	29
SUMMARY.....	33
TÄNUAVALDUSED.....	35
LISA 1 – Elektroketruse seadme joonis	36

Lühendite ja enim kasutatud mõistete loetelu

$C\equiv N$ – nitrilrühm

Dehüdrogeenimine – vesiniku eraldamine keemilise reaktsiooni käigus

DMF - dimetüülformamiid

DMSO – dimetüülsulfoksiid

Elektroketrus – polümeersete kiudude „tõmbamine“ sulapolümeerist või polümeerlahusest

I_{\max} – maksimaalne voolutugevus

IR (FTIR) – infrapuna-spektroskoopia

Karboniseerimine – kuumutamine inerts keskkonnas

kV – kilovolt

mA - milliamper

PAN – polüakrüülnitriil

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

Sm^{3+} - samaariumi ioon

Stabiliseerimine – kuumutamine õhus

TiO_2 - titaandioksiid

Tsükliatsioon – keemiline reaktsioon, mille tulemusena moodustub tsüklilise struktuuriga ühend

U – pinge

SISSEJUHATUS

Motivatsioon

Süsinikkiud kui tooraine on tänapäeval tähtsal kohal erinevates tööstusharudes, leides rakendust näiteks tuuleenergia, tsiviilehituse, spordivahendite, lennunduse, auto- ja sõjatööstuses. Väga suurt tähelepanu pööratakse süsinikkiududega armeeritud plastidele.

Süsinikkiuks nimetatakse kiudmaterjali, mille moodustavad peamiselt süsiniku aatomid, mis on seotud omavahel kristallilisteks domeenideks ning joondatud paralleelselt mööda kiu telge [1]. Peenikese kiu väga hea tugevus tuleneb kristallidomeenide orienteeritusest. Tänu süsinikkiudude suurele tõmbetugevusele, väiksele massile, madalale soojuspaisumisele, heale keemilisele vastupidavusele ja temperatuuritaluvusele on nende kasutusvaldkonnad üha laienemas [2] ja kommertshuvi kasvu tõttu on muutunud tähtsamaks tootmisprotsesside optimeerimine. Oluline on vaadelda võimalikult energiasäästlikke viise, kuidas kvaliteetset süsinikkiudu toota.

Lähteaineid süsinikkiudude valmistamiseks on mitmeid, näiteks tselluloos [3,4], pigi [5,6], ligniin [7], polülaktiid [8] või neist mõne omavaheline kombineerimine [9], mille tulemuseks on erinevate omadustega süsinikkiud. Enamjaolt kasutatakse süsinikkiu lähteaineks aga polüakrüülnitriili (PAN) [10-14]. PAN tõuseb ülejäänud lähteainetest esile, sest on kõrge süsiniku saagisega ning PAN-ist saadavad süsinikfiibrid on hea tugevuse ja jäikusega nende massi suhtes.

Hetkel on tööstuses toodetud süsinikkiud enamasti mõne mikromeetrise läbimõõduga. Samas on teada, et diameetri vähendamine nanoskaalasse võimaldab oluliselt tõsta süsinikkiu tõmbetugevust ja seeläbi valmistada tugevamaid komposiitmaterjale. Nanomõõtmelist süsinikkiudu produtseeritakse enamasti elektroketruse teel, mille puhul formeeritakse viskoosset polümeerlahusest elektrivälja abil kiudmaterjal [15]. Kvaliteetse süsinikkiu valmistamiseks tuleb ketrusel saadud polümeerset kiudmatti kuumutada kahes etapis:

1. stabiliseerimine õhus 200-300°C juures, et toimuks tsükliatsioon ning osaline dehüdrogeenimine vältimaks polümeeri sulamist
2. karboniseerimine inerts keskkonnas 600-1500°C juures, et moodustuks süsinikkiu kristalliline redelstruktuur

Süsinikku hea kvaliteedi tagamiseks on põhiroll selle stabiliseerimisel, kus saavutatud struktuur tagab edasise karboniseerimise käigus kiudude mittesulamise. Väga hea tugevuse ja jäikusega süsinikku produtseerimiseks on vajalik välja selgitada optimaalsed stabiliseerimise ja karboniseerimise parameetrid. Praeguseks on välja töötatud mitmeid erinevaid kuumutusrežiime PAN-i kiudude stabiliseerimiseks [16-19]. Stabiliseerimise etapis on oluline jälgida temperatuuri tõstmise kiirust. Liiga kiire temperatuuri kasv võib viia tsükliatsiooni mittetäieliku toimumiseni, mille tulemusena saadakse väga habras süsinikkiud.

Käesoleva töö eesmärk

Magistritöö eesmärgiks oli optimeerida nanomõõtmelise PAN süsinikkiu produtseerimise protsessi, et saavutada kvaliteetsem süsinikkiud ning muuta nende tootmine keskkonnasõbralikumaks.

Töö eesmärgi täitmiseks keskenduti selle esimeses etapis PAN-i lahustina enamlevinud dimetüülformamiidi (DMF) väljavahetamisele vähemkasutatava dimetüülsulfoksiidi (DMSO) vastu. Viimane on DMF-ist potentsiaalselt vähem toksiline lahusti, mille kasutuselevõtt võimaldaks lihtsustada süsinikkiu valmistamisega seotud keskkonnariske.

Teise etapina tuli välja selgitada elektroketruse optimaalsed parameetrid (pinge, kaugus kollektori ja nõela otsa vahel, lahuse liikumise kiirus), et saada võimalikult väikse diameetriga polümeerkiust koosnev matt edasiseks stabiliseerimiseks.

Kolmanda etapina selgitati välja stabiliseerimise ja karboniseerimise protsesside optimaalsed parameetrid. Kuna stabiliseerimise käigus toimub tsükliatsioon, mille kvaliteet ja struktuurne stabiilsus on oluline karboniseeritud kiudude heade füüsikaliste ja mehaaniliste omaduste saavutamiseks, oli magistritöö rõhk stabiliseerimise protsessi optimeerimisel.

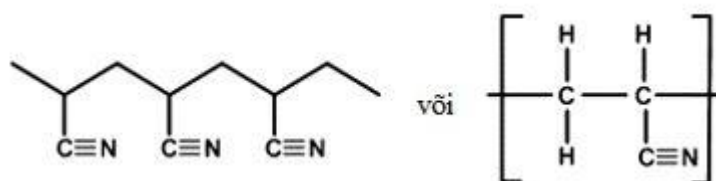
Töö käigus saadud süsinikkiudude morfoloogiat ja kristallstruktuuri karakteriseeriti Raman spektroskoopia, skaneeriva elektronmikroskoobi ja infrapuna-spektroskoopiaga.

Optimeeritud stabiliseerimisprotsessi tulemusena valminud poolfabrikaate rakendati oksiidse hapnikusensori valmistamisel.

1.KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Polüakrüülnitriil ja selle omadused

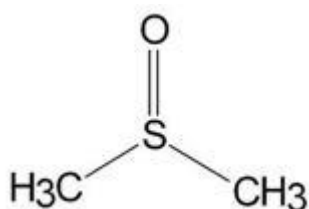
Akrüülnitriil (vinüül tsüaniid), $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, on üks olulisemaid monomeere polümeeride tööstuses. Kõige tavalisemad sünteesireaktsiooni lähteained on propüleen ja ammoniaak. Akrüülnitriili homopolümeeriks on polüakrüülnitriil (PAN), mille struktuurvalem on toodud joonisel 1 [1]. Akrüülnitriil avastati juba 1893.a., kuid lahustuvuse probleemi tõttu suudeti sellest kasutuskõlblik kiud kedrata esmakordselt 1925.a. Esialgu kasutati akrüülnitriili monomeeri kopolümeerina stüreeni ja butadieeniga (ABS kummi), kuid tänu sobiva lahusti leidmisele 1940.a. jõuti PAN-i homopolümeerini.



Joonis 1. Polüakrüülnitriili struktuurvalem

PAN-i molekul koosneb polaarsest nitriilist, millega on „pea-saba“ ühenduses monomeeri lülid, mis on väga lähedalt vahelduvad süsiniku aatomiga. $-\text{C}\equiv\text{N}$ kõrvalrühmade dipoolide vahel esinevad märgatavad elektrostaatilisest jõud, mille tõttu molekulisisesed vastastikmõjud ei võimalda keemilise sideme rotatsiooni, mis väljendub jäigema ahelana. Tänu oma polaarsusele iseloomustab PAN-i kõvadus, jäikus ning vastupidavus enamikule kemikaalidele ja solventidele. PAN võib esineda nii ristseotud kui ka lineaarse struktuurina [20].

PAN lahustub polaarsetes solventides, näiteks dimetüülformamiidis (DMF), dimetüülsulfoksiidis (DMSO), dimetüülatsetaadis (DMAc), dimetüülsulfoonis, tetrametüülsulfiidis, osades etüleenkarbonaatide vesilahustes ja mõnedes mineraaloolades. Kõige paremini lahustub DMF'is, moodustades 25%-lise kontsentreeritud lahuse 50°C



Joonis 2. Dimetüülsulfoksiidi struktuurvalem

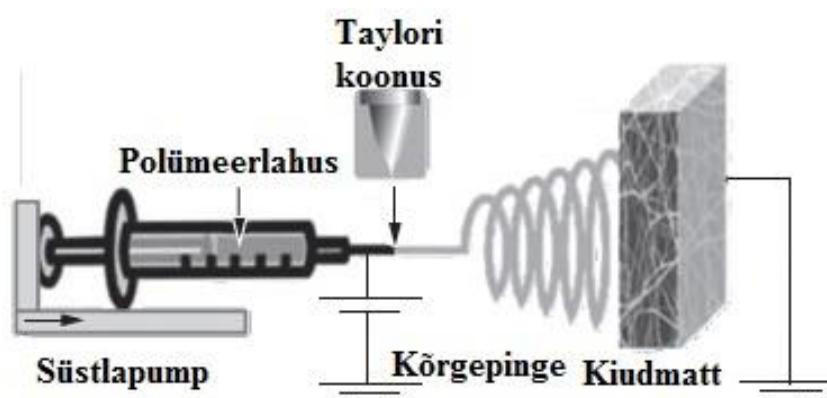
juures. Kõrge klaasistumistemperatuuri ($T_g \sim 100^\circ\text{C}$) tõttu on PAN polümeeril madal termiline plastsus ning seda ei saa plastina kasutada. Kuna tööstuses on oluline madalama toksilisusega solvendi valik, siis satub fookusesse DMSO, mille struktuurvalem on joonisel 2 [21].

Kvaliteetse süsinikku saamiseks peab lähteaine olema suure molekulmassiga, kõrge süsiniku sisaldusega ja suure molekulaarse orientatsiooniga. Kuigi süsinikku lähteainete valik on üpris lai, tõuseb PAN esile just odavuse, kõrge süsiniku sisalduse ja hea elastsuse tõttu. Samuti on võimalik saavutada erineva morfoloogiaga, näiteks poorseid [22] ja õõnsaid [23] kiudusid.

1.2 Elektroketrus

Polümeersete nanokiudude saamiseks on mitmeid meetodeid, näiteks keemiline sadestamine aurufaasist, kaarlahendus, laser-ablatsioon jne. Eelnevalt nimetatud meetodid on väga kallid. Odavam alternatiiv viimastele on elektroketrus. See on kiu produtseerimise meetod, kus kiud „tõmmatakse“ sulapolümeerist või polümeerlahusest. Meetodit eelistatakse seetõttu, et see on lihtne, jätkusuutlik ja materjalide töötlemisel ei ole tarvis lisakomponente. Samuti on sel meetodil kedratavate kiudude polümeeride ja lähteainete valik väga lai [2,15].

Kuigi eelpool nimetatud meetod on patenteeritud juba 1934.a. Formhals'i poolt, on elektroketrus viimastel aastatel saavutanud üha rohkem tähelepanu. Tänu meetodi lihtsusele ja mitmekülgsusele, toimib see edukalt väga mitmetel rakendusvaldkondadel, nagu näiteks biosensorid, filtreerimine, meditsiin [24]. Kedratud kiudude diameetrid jäävad vahemikku 10 nm kuni 10 µm. Kõige rohkem mõjutavad elektroketrusel saadud kiu läbimõõtu rakendatav elektriväli ja lahuse elektrijuhtivus, kuid tähelepanu tuleb pöörata ka süstlanõela kaugusele kollektorist, lahuse viskoossusele, ümbritsevale keskkonnale, süstlast väljuva



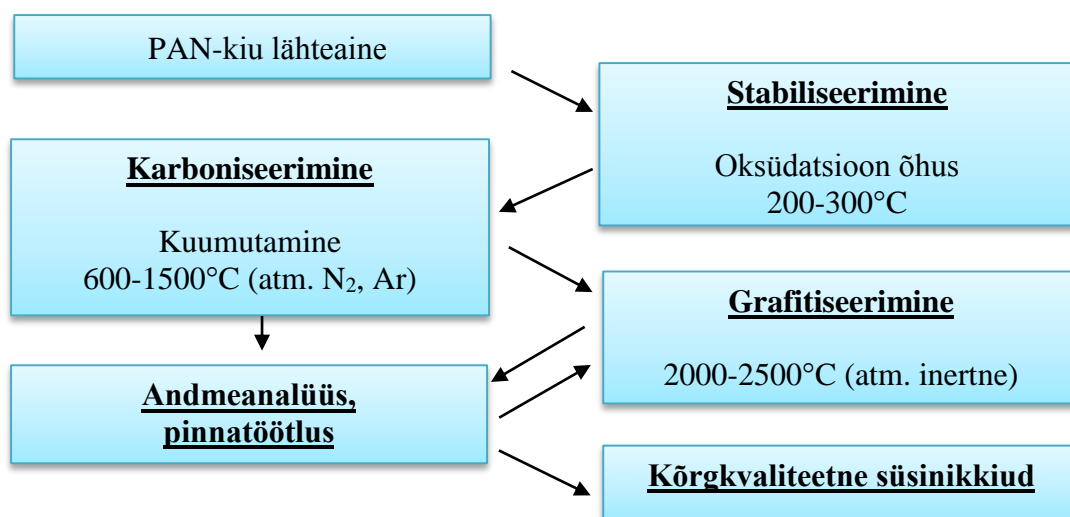
lahuse kiirusele ja kollektori geomeetrialet. Orienteeritud kiudude saamiseks kasutatakse kollektorina trumlit [15]. Joonisel 3 on toodud elektroketruse protsessi tehniline põhimõtteskeem.

Joonis 3. Elektroketruse protsessi tehniline põhimõtteskeem

Polümeerlahusele, mis väljub süstla nõelast (düüsist) rakendatakse kõrgepinget, mille tulemusena indutseeritakse lahuses laenguid. Kui laeng ületab pindpinevuse kriitilise piiri, moodustub nõela otsal asuvast tilgast Taylori koonus ning laengutega polümeeri molekulidest moodustunud juga liigub maandatud kollektori suunas, läbides elektrivälja gradienti. Kollektori poole liikudes läbib polümeerlahuse juga mitmeid ebastabiilsusi, mille läbi väheneb diameeter ja suur hulk lahustist aurustub ning tekib tahke kiud. Kollektorile jõudnud nanokiud on pidevad ning neid saab orienteerida vastavalt kollektori tüübile [2,15].

1.3 Kuumutamine

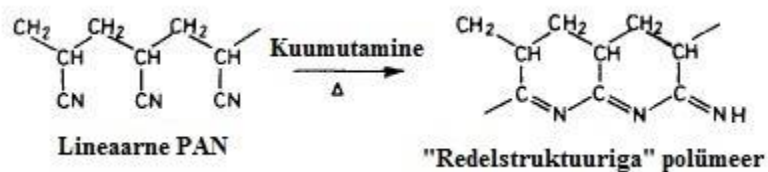
Peale elektroketrust tuleb süsinikkiu produtseerimiseks kiudusid mitmes etapis kuumutada. PAN-i kiudude stabiliseerimine õhus 200-300 °C juures on kõige olulisem etapp saamaks kvaliteetset süsinikkiudu. Joonisel 4 on kujutatud PAN-kiu töötlemise etappe, süsinikmaterjali saamiseks. Olenevalt rakendusest otsustatakse andmeanalüüsi põhjal, kas karboniseerimisele järgnev grafitiseerimine on otstarbekas. Andmeanalüüs kujutab endast huvipakkuvate kiu omaduste (näiteks tugevuse, elastsuse) karakteriseerimist. Grafitiseerimine viiakse läbi juhul, kui soovitakse saavutada väga kõrge elastsusmooduliga I kategooriasse klassifitseeruvat süsinikkiudu. Näiteks kasutatakse I kategooria süsinikkiudu lennunduses komposiitmaterjalides armatuurina [25].



Joonis 4. PAN lähteaine teekond süsinikkiuni

1.3.1 Stabiliseerimine

PAN-i stabiliseerimise käigus toimuvate muutuste kirjeldamiseks on pakutud mitmeid reaktsiooniskeeme [25-27], kuid täieliku reaktsiooni kirjeldused on seni vaid tinglikud. Süsinikkiu omadused sõltuvad suuresti stabiliseeritud PAN-kiu mikrostruktuurist. Stabiliseerimine tähendab madalal temperatuuril kuumutamist, et saavutada struktuur, mis kõrgtemperatuurisel karboniseerimisel ei sula ja kiud ei kleepu omavahel kokku. Stabiliseerimise käigus ergastatakse küllastumata kõrvalrühmad ehk nitrilrühmad ($C\equiv N$) tsükliseeruma ning ahelas olevad molekulid moodustavad ristseotud $-C=N-C=N-$ struktuuri (joonis 5). Tsükliatsioon on eksotermiline reaktsioon, mille tõttu proovitakse stabiliseerimise tingimusi valida nii, et vabanev soojus hajutatakse ilma kiu põlemiseta. Ülitugeva süsinikkiu saamiseks on dünaamilise stabiliseerimise juures vajalik tõsta temperatuuri aeglaselt või sooritada isotermiline stabiliseerimine madalal temperatuuril (200-240°C).



Joonis 5. Stabiliseerimisel toimuv PAN-i tsükliatsioon

Stabiliseerimise käigus toimub arvestatav soojus- ja massiülekanne, sest kiu struktuuris toimub gaaside difusioon. Seega difusioonikiirus määrab tsükliatsiooni kiiruse. Üleliigne soojuse teke ja ebapüsivus kiirel temperatuuri tõstmisel võib kahjustada kiu struktuuri. Toimub osaline dehüdrogeenimine, mis muudab kiu tihkemaks ja stabiilsemaks.

Eelnevalt on näidatud, et stabiliseerimise käigus võib toimuda kiudude pikkuse vähenemine [16,18,19]. Võrreldes inertses atmosfääris stabiliseerimisega on täheldatud, et õhus kuumutamise tulemusena on kiud paremate mehaaniliste omadustega ning suurema süsiniku sisaldusega [26]. On ka leitud, et pingel all stabiliseerimisel paranevad saadava süsinikkiu omadused [27].

Tähtis on lõpptemperatuur, mis peab olema võimalikult madal, et kiudmatt õhu käes ei põleks, kuid piisavalt kõrge, et tsükliatsioon toimuks lõpuni. Samuti tuleb jälgida, kui kaua hoida kiudmatti lõpptemperatuuril.

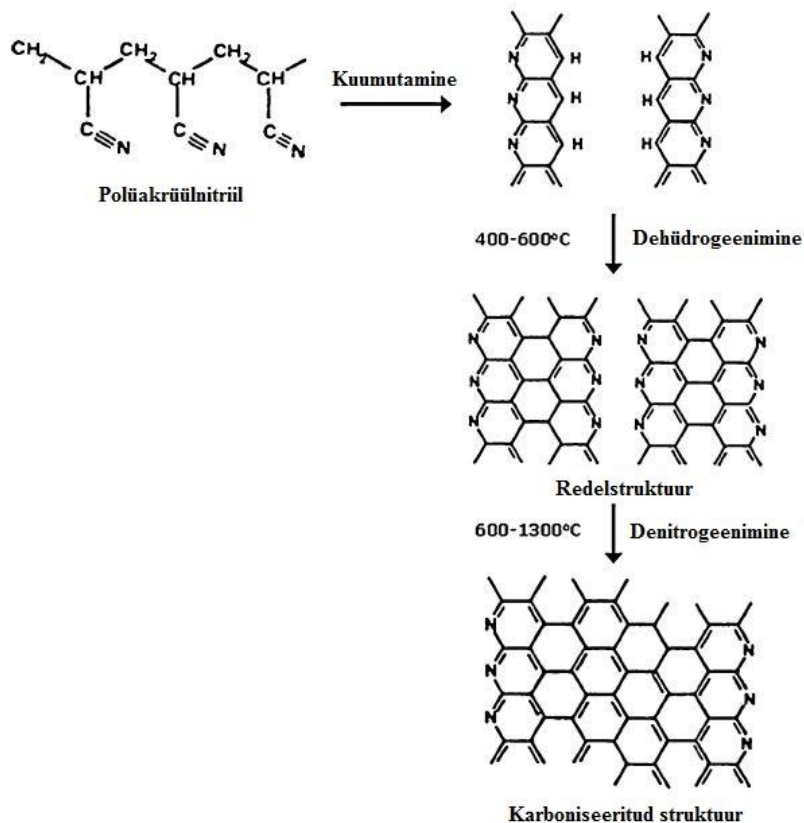
1.3.2 Karboniseerimine

Edasine karboniseerimine ehk süsinikuks taandamine toimub inertses atmosfääris üle 800°C keskkonnas, kus suureneb märgatavalt süsiniku sisaldus säilitades amorfse struktuuri.

Karboniseerimise käigus toimub aromaatsuse kasv ja polümerisatsioon.

Protsess viiakse üldiselt läbi kahes etapis:

esimesena kuumutatakse kiud 600°C-ni temperatuuri aeglasel tõstmisel ja seejärel kiirel tõusul kõrgele temperatuurile (1000-1500°C).



Joonis 6. Pürolüüsil toimuvad struktuurilised muutused PAN-kius

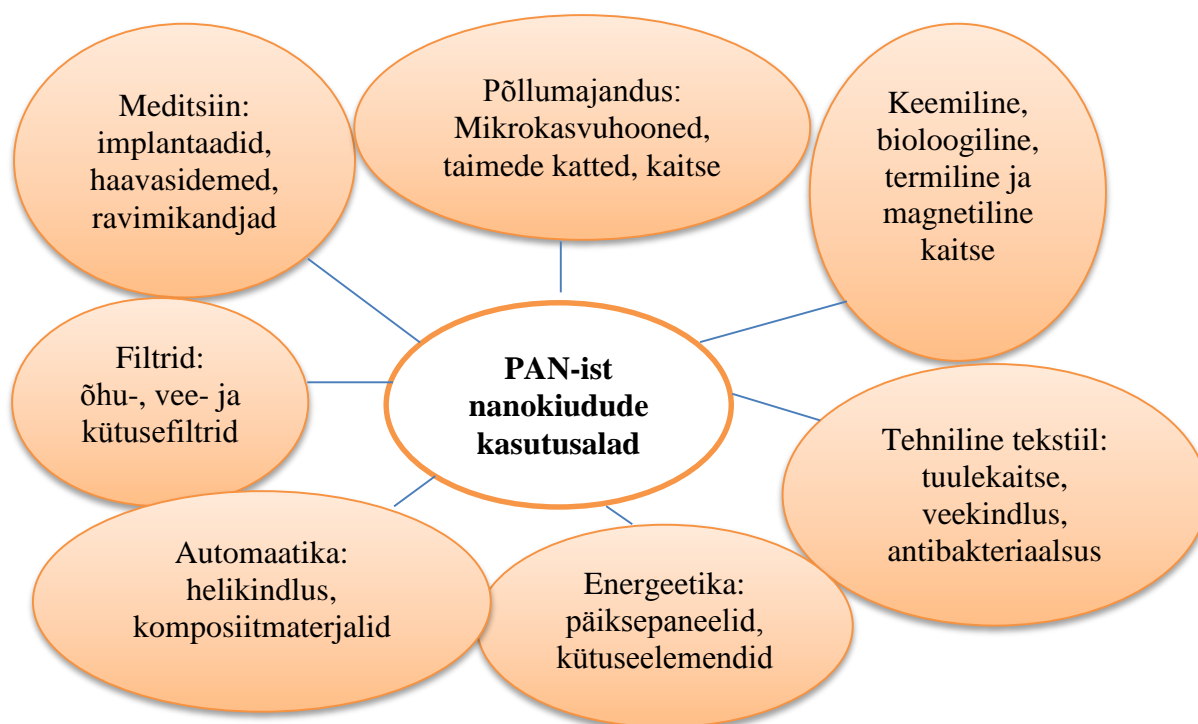
Joonisel 6 on näidatud pürolüüsil toimuvad struktuuri muutused. Karboniseerimisel suureneb aromaatsuse tase ja toimub suur lineaarsete molekulisegmentide purunemine, mille tõttu tekib suur hulk vabasid radikaale. Kiududes domineerib nüüdsest aromaadne struktuur. Kui alla 600°C toimub vaid dehüdrogeenimine, siis üle selle toimub ka denitrogeenimine. 550-700°C juures hakkab moodustuma kõige alumine süsiniktasand, kuhu ristseovad end redelstruktuursed polümeerid. Selle tulemusena toimub aromaatsuse kasv. Heterotsüklite vahel toimub kondensatsioon, mille käigus eemaldatakse mittekarboniseeritud komponendid gaasidena (H_2O , NH_3 , CO , HCN , CO_2 , N_2) [28].

Karboniseerimiseks sobib nii lämmastiku [16,23] kui ka argooni [29] keskkond. On oluline, et õhu juurdepääs oleks takistatud, sest vastasel juhul võivad kiud ära põleda. Kui karboniseerida stabiliseeritud PAN-i kiudu HCl aurude atmosfääris, siis suureneb süsinikku saagikus ja väheneb HCN sisaldus, kus lämmastik eraldub ammoniaagina.

Karboniseerimisel 1000-1700°C juures suureneb tõmbetugevus ning 2000-3000°C juures suureneb ühtlaselt ka elastsusmoodul [28].

1.4 PAN-põhiste süsinikkiudude rakendused

Nõudlus süsinikkiudude järgi on üha kasvav tendents, sest rakendatavus on väga lai. Joonisel 7 on toodud ülevaatlikult PAN-il põhinevate süsinikkiudude mitmed kasutusala. PAN-põhised süsinikkiud on oma ebatavalistele struktuurilistele ja elektroonilistele omadustele rakendatavad kondensaatorites, patareides, kütuseelementides ja erinevates elektroonilistes vahendites. Suurimat rakendust leiavad süsinikkiud tugevdusena erinevates komposiitmaterjalides ja filtermaterjalides. Näitena võib süsinikkiud asendada teatavaid kloori ühendeid võimaldades keskkonnasõbralikemate filtermaterjalide valmistamist. Oluliseks valdkonnaks on ka meditsiin [24]. Artiklites [30,31] on toodud PAN-i lahusele lisatud süsinik nanotorude (CNT) tugevdav mõju süsinikkiududele. Kõige laiemalt kasutatakse süsinikkiudusid erinevate tekstiilide ja laminaatkilede tugevdajatena.



Joonis 7. PAN-kiudude rakendusala

2.EKSPERIMENTAALOSA

Käesolevas peatükis kirjeldatakse esimese etapina PAN/DMSO lahuse valmistamise protsessi. Sellele järgneb saadud lahusest elektroketruse optimeerimine, kus on tähelepanu pingel, lahuse liikumise kiirusel ning kaugusel kollektori ja nõela otsa vahel, et saavutada minimaalse läbimõõduga kiud. Seejärel optimeeritakse kuumutusprotsessi juures lõpptemperatuuri, temperatuuri tõstmise kiirust ja lõpptemperatuuril hoidmise aega. Peatüki teises osas antakse ülevaade kasutatud mõõtmismeetoditest, milleks on skaneeriv elektronmikroskoop, infrapuna-spektroskoopia ja Raman-hajumine.

2.1 Katseobjektide valmistamine

PAN/DMSO lahuse valmistamine

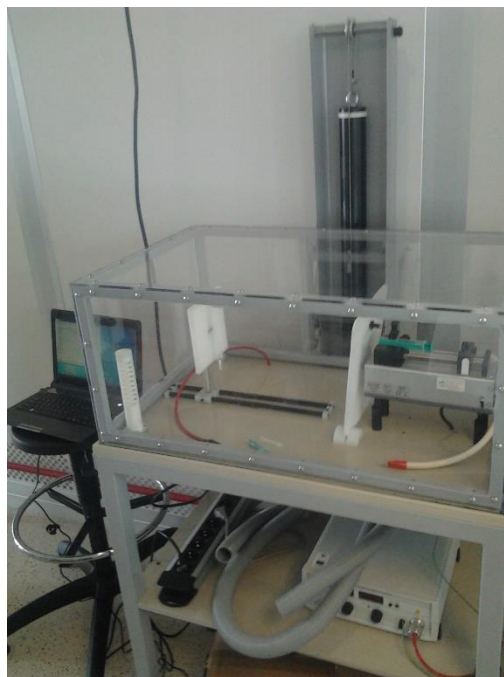
Elektroketruse tarbeks lahustati polüakrüülnitriil dimetüülsulfoksiidis, et moodustada 10%-line polümeerlahus. Esialgu kaaluti 0,4g PAN-i pulbrit, millele lisati 3,6g DMSO lahustit. Seejärel tuli saadud lahust kuumutada 100°C juures ~5 minutit, et moodustuks ühtlase viskoossusega lahus. Kuna esimestel katsetustel selgus, et keskkonna niiskusesisaldus muudab lahuse elektroketruse protsessi tarbeks kõlbmatuks, tuli valmistamine läbi viia kontrollitavas kliimakambris, kus niiskusesisaldus oli 10-20%.

PAN/DMSO lahuse elektroketrus

Elektroketruse läbiviimiseks konstrueeriti katseseade (joonis 8, lisa 1), mis asub samuti kambris, kus vajadusel saab reguleerida atmosfääri niiskusesisaldust (varustatud ventilatsiooni-süsteemiga). Katseseade koosneb järgmistest komponentidest:

1. Kõrgepinge toiteplokk, tüüp Heinzinger® LNC 3000 ($U = 0-30 \text{ kV}$, $I_{\text{max}} = 2 \text{ mA}$),
2. Arvutijuhitav süstlapump (New Era Pump Systems NE-500),
3. Maandatud kollektor fooliumkattega, mille kaugust saab siinil liigutades muuta (maksimumkauguseks 30 cm).

Süstal (sisemise diameetriga - 4,7mm) täideti 1ml 10%-lise PAN/DMSO lahusega ning asetati süstlapumbale. Kasutati 0,7 mm läbimõõduga lameda otsaga süstlanõela, sest see oli kõige väiksema diameetriga süstlanõel, millest lahus väljus. Enne elektroketrusega alustamist tuli kambrisse tekitada 25-35% niiskusega keskkond. Varieerides erinevaid elektroketruse parameetreid, mis on toodud tabelis 1, saadi kollektoril paikneva fooliumi peale ~0,4-1,8 µm läbimõõduga ebakorrapärane kiududest õhuke matt. Pinget tuli aeglaselt suurendada, kuni algas ühtlane kiu moodustumine kollektoril. Pinge suurust reguleeriti vastavalt sellele, et süstlast väljuv ühtlane juga ei moodustaks kollektorist eemal ebastabiilset niitude võrgustikku.



Joonis 8. Elektroketruse katseseade

Tabel 1. Elektroketrusel arvestatavad parameetrid ja nende vahemikud

Pinge, kV	10-14	13-16	14-20
Lahuse liikumise kiirus, µL/min	5-15	5-15	5-15
Kaugus kollektori ja nõela otsa vahel, cm	10	20	30
Saadud kiu diameeter, nm	800-1800	700-1200	400-950

Optimeerimise eesmärgiks oli saavutada võimalikult väikse diameetriga head süsinikkiudu, mistõttu kasutati edasistes etappides 30 cm kauguselt kedratud kiudmatti, mille kiudude diameetrid jäävad vahemikku 400-950 nm.

Stabiliseerimine ja karboniseerimine

Stabiliseerimiseks eemaldati kiudmatt fooliumilt ning asetati kvartstiiglil toruahju. Stabiliseerimiseks kasutati isevalmistatud toruahju, mille maksimaalne temperatuur ületab

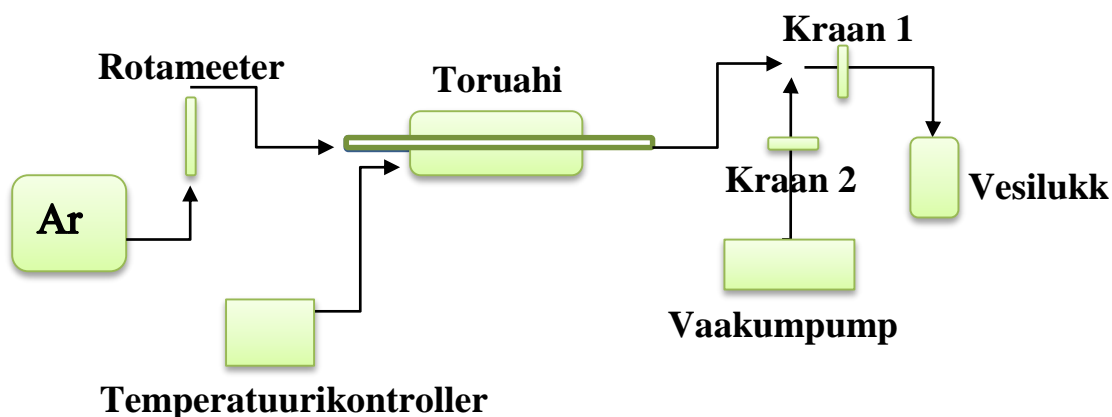
330°C ja mida juhiti arvutiprogrammiga. Kuna proovide stabiliseerimine toimus õhus, siis ahju ei hermetiseeritud.

Stabiliseerimise parameetrite väljaselgitamiseks kuumutati katseobjekte õhus erinevatel temperatuuridel vahemikus 200-330°C varieerides temperatuuri tõstmise aega (vt tabel 2). Pärast saadud tulemuste võrdlust osutus optimaalseks kuumutamine 280°C juures, millega tehti lõpptemperatuuril hoidmise aja sõltuvuse uurimise katsed, kus aegadeks võeti 30, 90 ja 180 min. Äärmuste väljaselgitamiseks kuumutati objekte ka 5°C/min.

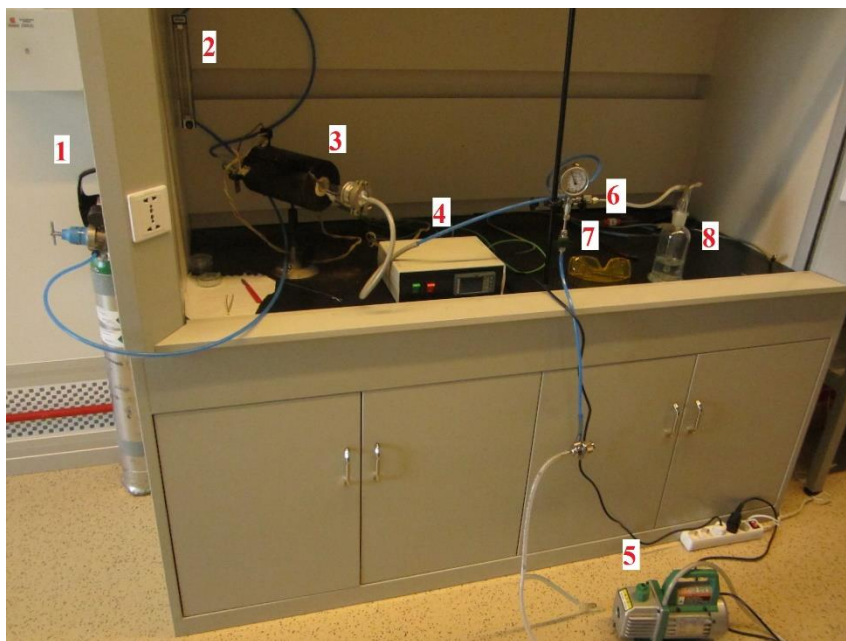
Tabel 2. Stabiliseerimise parameetrid ja nende vahemikud

Lõpptemperatuur, °C	Temperatuuri tõstmise kiirus, °C/min			Lõpptemperatuuri hoidmise aeg, min		
200	1	2	5	30	90	180
230						
250						
280						
300						
330						

Karboniseerimise tarbeks konstrueeriti ahi, milles saab tekitada inertse keskkonna ning mille maksimaalne temperatuur on 950°C. Karboniseerimise süsteem koosneb toruahjust (diameetriga 15 mm), argooni balloonest, rotameetrist, vaakumpumbast, temperatuurikontrollerist, kraanidest ja veega täidetud klaasnõust ehk vesilukust (joonistel 9 ja 10). Karboniseerimiseks käivitati esimesena vaakumpump ~10 minutiks. Seejärel avati esimene kraan, mis suunab argooni veenõusse, millele järgneb argooniballooni lahtikeeramine. Järgmisena avati teine kraan, millega tagati ühtlane gaasivool kiirusega 90-100 ml/min. Kui saavutati ühtlane voolukiirus, käivitati arvutiprogramm, mis alustas temperatuuri tõstmist.



Joonis 9. Karboniseerimise protsessi tehniline põhimõtteskeem



1. Argooniballoon
2. Rotameeter
3. Toruahi
4. Temperatuuri-kontroller
5. Vaakumpump
6. Esimene kraan
7. Teine kraan
8. Vesilukk

Joonis 10. Stabiliseerimise ja karboniseerimise süsteem

Optimaalse karboniseerimise parameetrite väljaselgitamiseks valiti optimaalsel stabiliseerimise režiimil saadud katseobjektid. Optimaalsete karboniseerimise parameetrite kindlakstegemiseks varieeriti temperatuuri tõstmise kiirust ja lõpptemperatuuril hoidmise aega. Karboniseerimise parameetrid ja nende vahemikud on toodud tabelis 3.

Tabel 3. Karboniseerimise parameetrid ja nende vahemikud

Lõpptemperatuur, °C	Temperatuuri tõstmise kiirus, °C/min		Lõpptemperatuuri hoidmise aeg, min			Argooni voolukiirus, mL/min
600	5	10	0	30	60	90-100
700						
800						
950						

Karboniseerimine toimus argooni keskkonnas. Oluline on kontrollida, et õhu juurdepääs proovini oleks täielikult takistatud, sest vastasel juhul võib proov ära põleda. Äärmuste väljaselgitamiseks katsetati kuumutamist ka 30 °C/min juures.

2.2 Kasutatud mõõtmismeetodid

Töö käigus valmistatud polümeerseid ning süsinikkiude karakteriseeriti nii morfoloogia kui kristallstruktuuri selgitamiseks skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM), infrapuna-neeldumise (FTIR) ja Raman-hajumisega.

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM)

Skaneeriv elektronmikroskoop ehk SEM on mikroskoopiline visualiseerimismeetod, mille korral kujutis genereeritakse ruumiliselt skaneeriva elektronkiire poolt uuritaval objektil aset leidva hajumise integraalse registreerimise tulemusena. Tavaliselt kasutatakse visualiseerimiseks kõrge energiaga (5-30 keV) elektronkiire kimpu, mis võimaldab väikse De Broglie' lainepikkuse tõttu visualiseerida objekte oluliselt suurema lahutusega, kui optiline mikroskoop (lahutuse maksimum $\lambda/2 \sim 200$ nm). Antud töös uuriti firma Fei - Helios Nanolab tüüpi ning firma Tescan - Vega tüüpi SEM-idega kiudude morfoloogiat ja topograafiat (kiudude läbimõõtu, kuju, tihedust, poorsust).

Infrapunaspektroskoopia (IR)

IR spektroskoopia on meetod mõõteobjektis neeldunud infrapunase kiirguse ($4000-400\text{cm}^{-1}$ või lainepikkused vahemikus $2,5-25\text{ }\mu\text{m}$) intensiivsuse-spektri registreerimiseks. Kuna igale molekulstruktuuri osale vastab neile iseloomulik võnkumine ning järelikult ka neeldumisresonants IR spektris, saab antud spektrit kasutada keemiliste ühendite ja sidemete identifitseerimiseks. Antud töös uuriti kiudude stabiliseerimisel toimunud struktuuri muutuseid ehk erinevate funktsionaalrühmade sisaldust kius. Kasutati firma Bruker Vertex 70 tüüpi FTIR spektromeetrit.

Raman-hajumine

Raman hajumise näol on tegemist FTIR spektroskoopiaga sarnase meetodiga, võimaldades FTIR-iga sarnases energia vahemikus registreerida molekulaarseid ja kristallilisi võnkeneeldumisi. Sisuline erinevus seisneb mõõtemetoodikas. Raman hajumise

korral registreeritakse aines nähtava või infrapunaste footonite hajumisspektrit. Lisaks elastsetele Rayleigh footonitele, tekib aines vähesel määral ka mitte-elastselt hajunud footoneid, mille spekter vastab võnkeneeldumiste spektrile. Ergastusallikana võib Raman hajumise mõõtmiseks kasutada erinevaid nähtava valguse lainepikkuseid. Antud töös kasutati karboniseeritud süsinikku kristallilisuse määramiseks 514 nm ergastava lainepikkusega firma Renishaw inVia micro-Raman spektroskoopi, mis võimaldas lokaliseeritult (ergastav valgus fokuseeritud ~1-mikronilises ruumipunktis) registreerida Raman hajumise spektrit. Kirjeldatud Raman hajumise meetoodika eelis eelnevalt kirjeldatud FTIR meetoodika ees on võimalus karakteriseerida optiliselt tihedaid materjale, kust läbivalgustavas režiimis oleks raskusi tekkinud signaali absoluutse intensiivsusega.

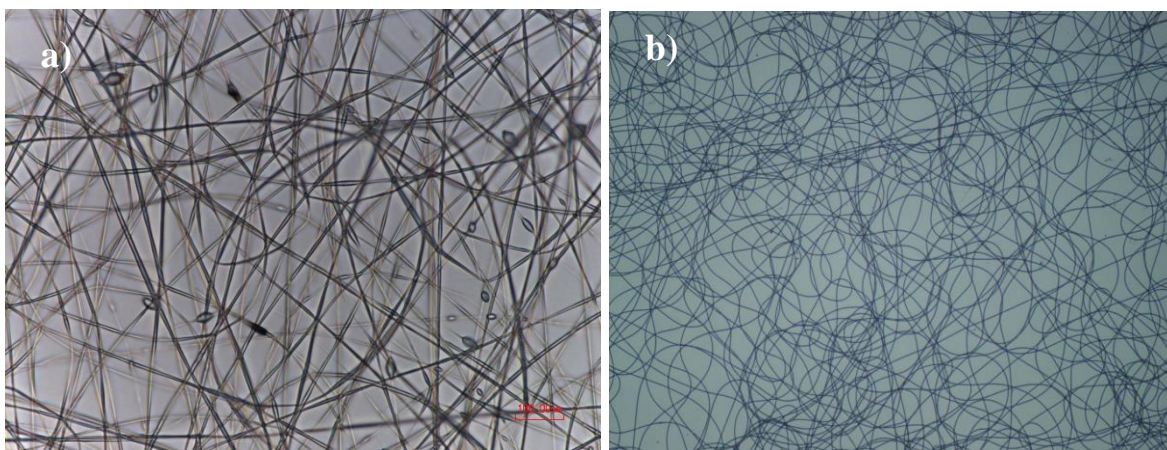
3.MÕÕTMISTULEMUSED JA ANALÜÜS

3.1 PAN/DMSO lahuse elektroketrus

Fiibermati elektroketruse eksperimentaalsete katsete eesmärgiks oli seatud viimase parameetrite katseline varieerimine nii, et lõpptulemusena oleks võimalik valmistada võimalikult väikse läbimõõduga ning hästi eraldatud fiibritest matt. Katsetulemuste esialgsel optilisel (joonisel 11) ja SEM karakteriseerimisel selgus peamiste varieeritud parameetrite mõju mati morfoloogiale, mis on esitatud tabelis 4.

Tabel 4. Parameetrite mõju kiudmati morfoloogiale

Parameeter	Variatsiooni eripära
Ketrusel kasutatav elektripinge	Pinge peab olema võimalikult madal, et kiud omavahel ei kleepuks ning ei tekiks kollektorist eemal asuvat niidistikku. Pinget tuleb suurendada aeglaselt, kuni süstlast hakkab pindpinevuse tõttu lahuse juga ühtlasel kiirusel väljuma.
Kollektori geomeetria	Kollektorina kasutatud lame plaat võimaldab koguda vaid orienteerimata fiibreid.
Lahuse viskoossus	Nii liiga suur kui ka väike lahuse viskoossus ei võimalda stabiilset ketruse protsessi käivitada. Optimeerimata viskoossus viib ebaühtlase läbimõõduga kiudude ja piirjuhul ka paksude paunjate polümeeri tilkade tekkeni kius (joon. 11a).
Kaugus kollektori ja nõela otsa vahel	Mida kaugemal asub kollektor, seda väiksem on kiu diameeter ja kõrgem vajaminev pinge protsessi käivitamiseks.



Joonis 11. Optilise mikroskoobi pildid elektrokedratud PAN-kiust a) 100-kordse ja b) 40-kordse suurendusega

Kõige stabiilsema ja väiksema üksikku läbimõõduga fiibermati valmistamise parameetrid on toodud tabelis 5. Nende parameetrite juures valmistatud fiibermati kiu läbimõõt oli väikseim ja fiibri üksikud kiud sulasid kõige vähem kokku.

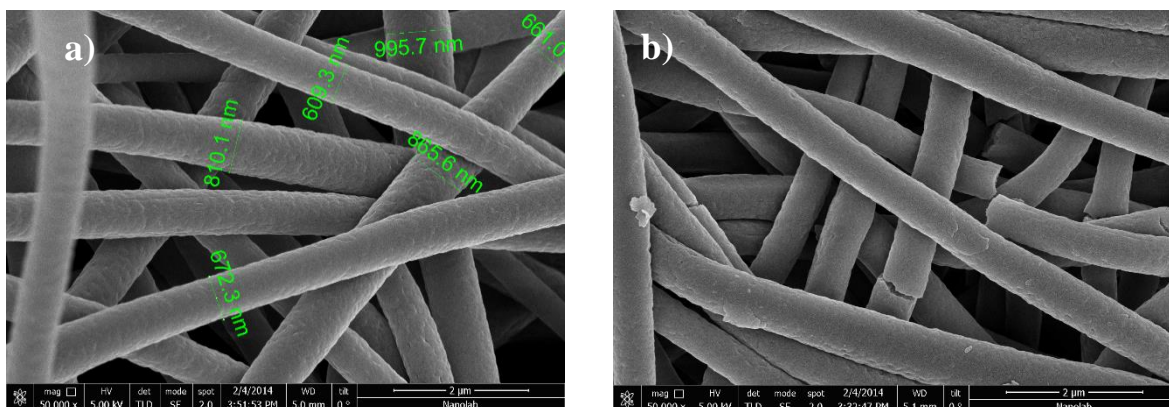
Tabel 5. Kõige väiksema diameetriga saadud kiu elektroketruse parameetrid

Pinge, kV	14
Lahuse voolu kiirus, $\mu\text{L}/\text{min}$	5
Kaugus kollektori ja nõela otsa vahel, cm	25
Saadud kiu diameeter, nm	400-1000

3.2 Stabiliseerimine

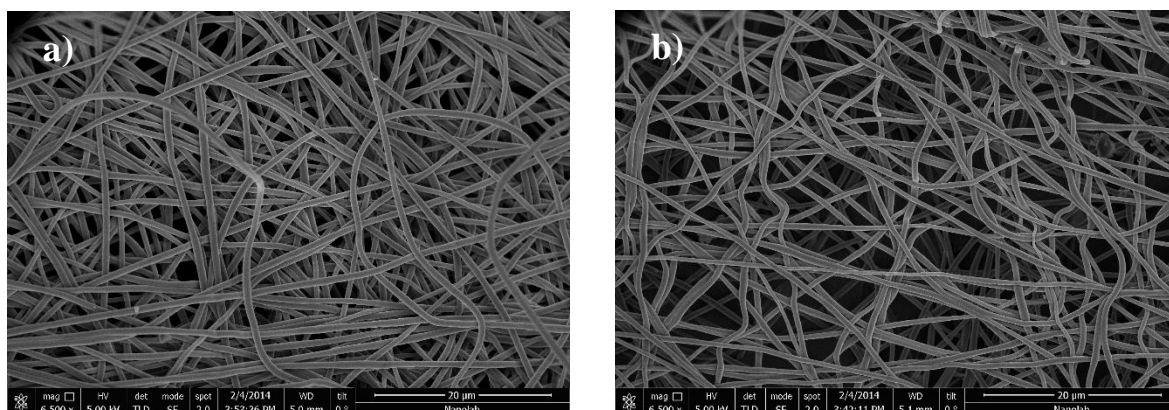
Kiudude morfoloogia analüüs

SEM-i kujutiselt (joonis 12a) on näha, et stabiliseeritud kiudude diameetrid jäävad vahemikku 600-1000 nm. Kiudude pind on ühtlane ning ei esine pinnapealseid anomaaliaid. Kahjuks ei saa hinnata, kas kiud on omavahel kokku kleepunud või ei. Joonisel 12b on näha, et kuumutades üle 300°C muutuvad kiud rabadaks ning võivad kergesti puruneda.



Joonis 12. SEM pildid stabiliseeritud PAN-kiududest erinevatel režiimidel: a) 250°C, 2°C/min, b) 300°C, 1°C/min

Joonisel 13 on võrreldud 250°C (joon. 13a) ja 330°C (joon. 13b) juures kuumutatud PANi kiudmatte. Kõrgemal kuumutustemperatuuril on näha, et kiud on hakanud painduma ning sulama, mis muudab kiudmati ebastabiilseks.



Joonis 13. SEM pildid stabiliseeritud PAN-kiududest erinevatel režiimidel: a) 250°C, 2°C/min; b) 330°C, 2°C/min

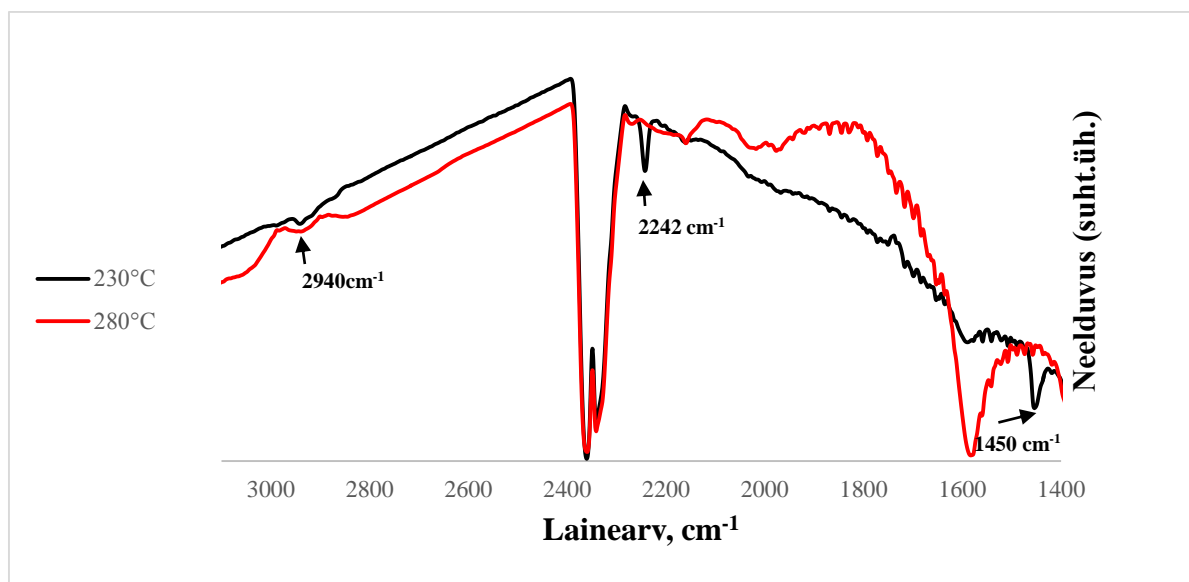
Stabiliseerimisel kiududes toimunud struktuurimuutuste analüüs

Optimaalse stabiliseerimise režiimi väljaselgitamiseks oli tarvis uurida, millised muutused toimusid stabiliseerimisel kiudude struktuuris. Joonisel 14 on näha, et kuumutustemperatuuri tõusuga väheneb FTIR spektris nitrilrühma –CN neeldumisspekter 2242 cm^{-1} , mis viitab tsükliisatsiooni reaktsioonile –CN kõrvalrühmades. Samuti kahanevad neeldumisjooned 2940 cm^{-1} ja 1450 cm^{-1} , mis näitab, et PAN-i ahelates esines

dehüdrokeenumine. Edasise kuumutamise juures tekib FTIR spektris 2211 cm^{-1} juurde õrn neeldumine, mis on tingitud $-\text{CN}$ ümberpaiknemisest dehüdrokeenumisel tekkinud vinüüli, $-\text{C}=\text{CH}-$ kõrvalrühmaga [13]. Oluline on ka neeldumiskoone 1622 cm^{-1} maksimumi muutumine. Madalamal temperatuuril kuumutatud PAN-kiududes viitab see resonants ilmselt vinüülrühma ($-\text{C}=\text{CH}-$) väiksele sisaldusele [27]. Pärast kuumutamist 280°C -ni muutub see resonants intensiivsemaks. $\text{C}=\text{C}$ -, $-\text{C}=\text{N}-$ ja $-\text{C}=\text{O}$ -rühmade neeldumise suurenemisega liiguvad resonantsid järk-järgult madalamatele lainepikkustele. Seda põhjustab tihedalt jaotunud kaksiksidemete märkimisväärne ümberpaiknemine [16].

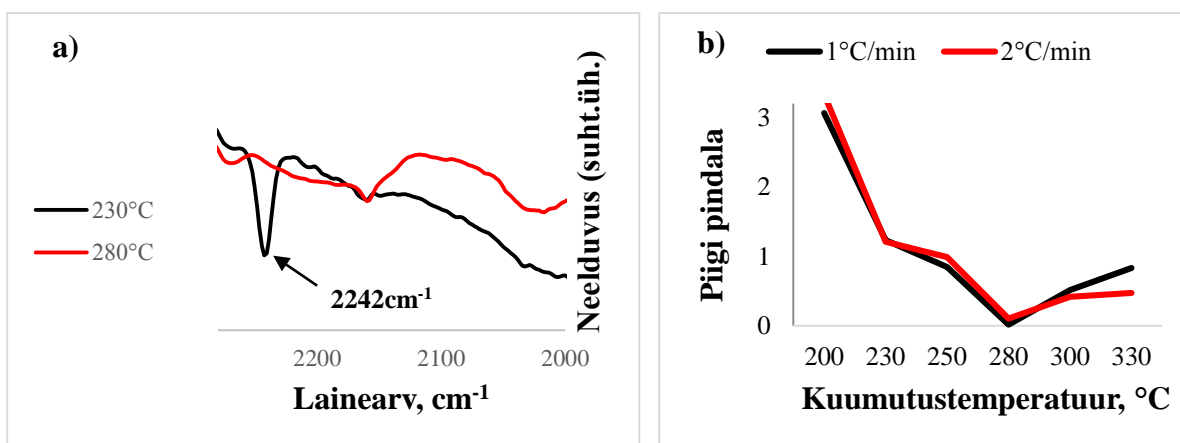
Kokkuvõtvalt FTIR neeldumisspektrite analüüsi tulemuste põhjal saab öelda, et stabiliseerimise tulemusena toimusid PAN-kius järgmised reaktsioonid:

- 1) Nitrilrühmade vaheline tsükliisatsioon
- 2) Dehüdrokeenumine ehk vesiniku eraldumine ja vinüülrühma moodustumine

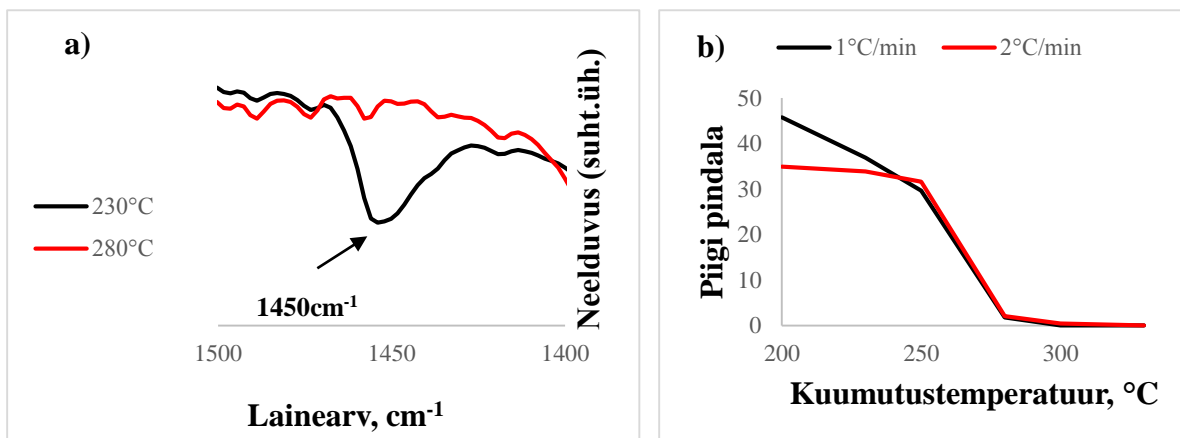


Joonis 14. FTIR stabiliseeritud PAN-kiudmattidest, lõpptemperatuuril hoidmise aeg – 90 min

Joonisel 15 on toodud FTIR spektris nitrilrühma neeldumisspekter ja selle piigi pindala sõltuvus kuumutustemperatuurist, mille põhjal saame järeldada, et 280°C juures saavutatakse kõige lõplikum tsükliisatsioon PAN-kius. Joonisel 16 on toodud 1450 cm^{-1} piigi pindala sõltuvus kuumutustemperatuurist, mis näitab dehüdrokeenumise astet.



Joonis 15. a) Nitrilrühma neeldumisspekter FTIR spektris; b) nitrilrühma piigi pindala sõltuvus kuumutustemperatuurist



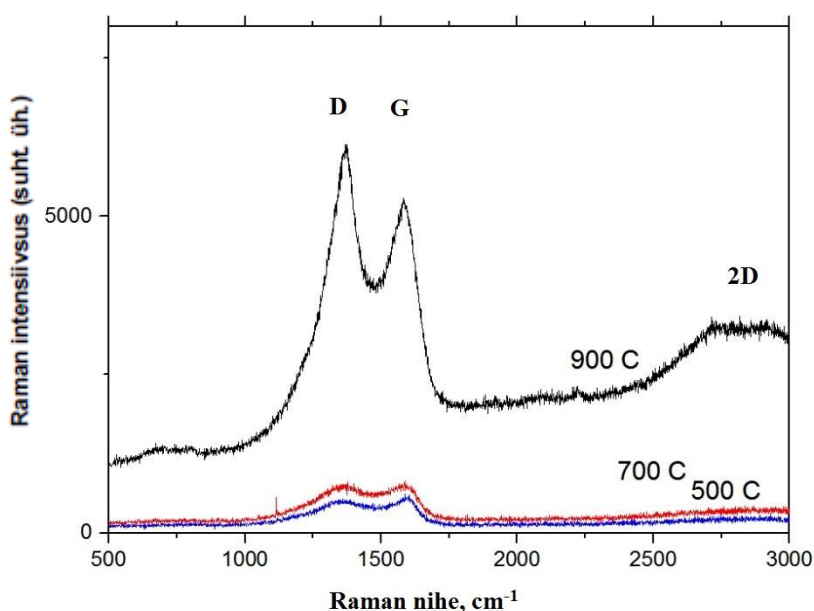
Joonis 16. a) Dehüdrogeenimist kirjeldav neeldumisspekter FTIR spektris; b) 1450 cm^{-1} juures tekkinud piigi pindala sõltuvus kuumutustemperatuurist

Vaadeldes erinevate lõpptemperatuuri hoidmise aegade mõju tsükliatsioonile ja dehüdrogeenumisele oli näha, et ajast sõltuvust ei esine, seetõttu võime parimaks valida kõige kiirema režiimi.

Eesmärk oli saavutada parim stabiliseerimise režiim, mis oleks sisendiks edasisele karboniseerimisele. IR spektroskoopia ja SEM-i tulemuste analüüsist võib järeldada, et optimaalseks stabiliseerimise temperatuuriks osutus 280°C-ni kuumutamine ning kuna temperatuuri tõstmise kiirus 1 või 2 °C/min ei mõjutanud oluliselt stabiliseerimise protsessi kvaliteeti, siis valime kiirema režiimi. Eelpool kirjeldatud tingimustel toimus eesmärgipärane dehüdrogeenumine ja tsükliatsioon.

3.3 Karboniseerimine

Karboniseerimise eesmärk oli välja selgitada kõrgel temperatuuril toimunud struktuurilised muutused, mida mõjutavad karboniseerimise parameetrite variatsioonid. Erinevatel temperatuuridel karboniseeritud PAN kiudmattide Raman neeldumise spektrid on toodud joonisel 17. Seal võib täheldada, et 1350 cm^{-1} juures esineb D-maksimum (amorfne või korrastamata) ja 1600 cm^{-1} juures G-maksimum (grafiit). Samuti esineb üks laiem neeldumine $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ juures, mis vastab 2D-maksimumile [32] (kasutatakse ka terminit „G'-maksimum“ [33]).



Joonis 17. Erinevatel temperatuuridel karboniseeritud PAN-kiudmattide Raman spektrid

Raman spektri D ja G maksimumide intensiivsuste I_D/I_G suhe on parameeter, millega saab kirjeldada korrastamatuse astet süsinikmaterjalides. I_D/I_G suhte vähenemine viitab grafitiseerimise taseme tõusule. Antud juhul on 900°C juures viidatud suhe ligikaudu $I_D/I_G \approx 1,5$, mis viitab suhteliselt amorfsele materjalile [32,34].

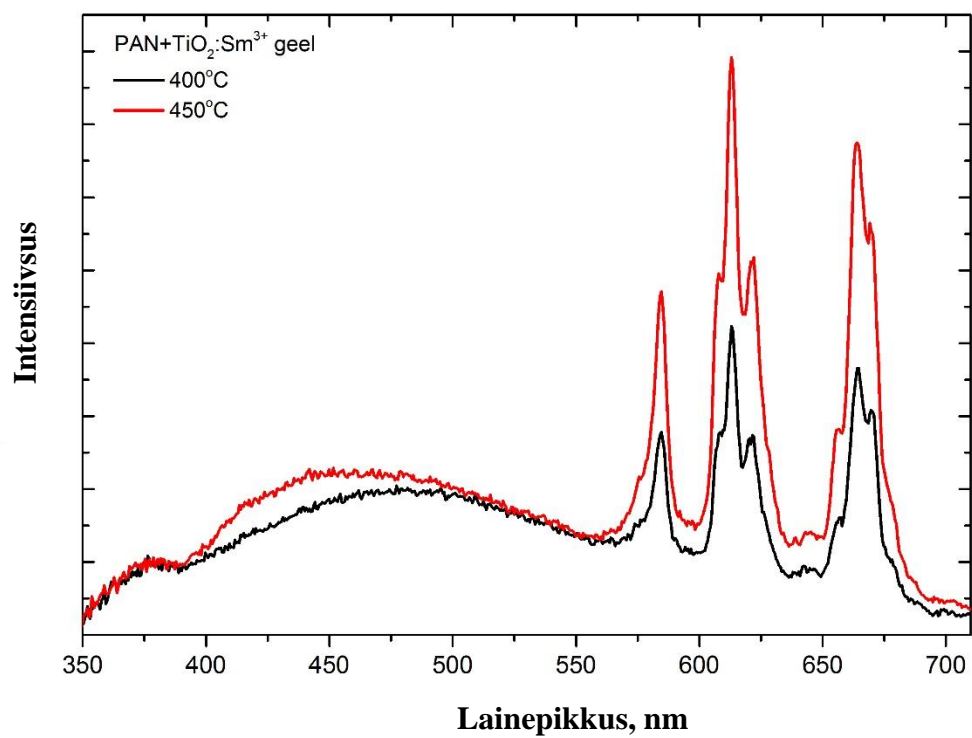
3.4 PAN-kiududest matt hapnikusensorina

Ühe võimaliku PAN-kiududest mati rakendusena uuriti titaandioksiidil (TiO_2) põhineva gaasisensormaterjali kandmist fiibermatile. Selline lahendus võimaldab kasutada fiibermatti kui kolmemõõtmelist alusmaterjali, millele saab kanda gaasitundliku oksiidmaterjali ja seeläbi tõsta sensormaterjali tööpinda. Sarnast meetodit on kasutatud ka aatomkihtsadestuse (ALD) meetodil oksiidmaterjalide kandmiseks fiibermattidele [35].

Käesolevas töös valmistatud elektrokedratud PAN-kiudmatt kaeti õhukese kihi sool-geel meetodil valmistatud TiO_2 kilega, mis oli dopeeritud valmistamise käigus Sm^{3+} soolaga. Sm^{3+} käitub TiO_2 -s kui luminescents-tsender, mida on võimalik TiO_2 -e tsoon-tsoon ergastuse korral mittekiirgusliku energiaülekande tulemusena ergastada oluliselt efektiivsemalt kui iooni otsese neeldumise kaudu. Eksperimentaalselt on näidatud, et Sm^{3+} -iga dopeeritud TiO_2 optilise ergastamise tulemusena tekkiva Sm^{3+} kiirgusspektri intensiivsus on tänu TiO_2 võimele siduda pinnale hapniku molekule ja atomaarset hapniku, samuti tugevas sõltuvuses hapniku osarõhust ümbritsevas keskkonnas [36].

Käesolevas töös kanti sool-geel meetodil TiO_2 -e sool stabiliseeritud fiibermattidele. Stabiliseeritud mattide kasutamine oli oluline tagamaks mattide vastupidavust lõõmutustsüklile kuni 400°C , mille käigus eemaldati õhus kuumutades protsessi orgaanilised jääkmaterjalid TiO_2 soolist ning formeeriti TiO_2 kristallstruktuur.

Joonisel 18 on esitatud PAN matile viidud $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ kiirgusspektri areng erinevatel lõõmutustemperatuuridel. Suhteliselt tugeva Sm^{3+} kiirgusspektri (võrrelduna laia kiirgusspektriga ~ 500 nm lainepikkusel) registreerimine viitab lisandi küllalt heale paiknemisele kristallvõres ja TiO_2 piisava kristallilisuse saavutamisele. Tähelepanuväärne on asjaolu, et hübriidmaterjal säilitas peale lõõmutamist esialgse mati struktuuri, mis viitab vähemalt osalisele PAN fiibri säilimisele ning antud metoodika kasutatavusele sarnaste sensorrakenduste arendamiseks. Järgnevalt tuleb jätkata tööd mati elastsusomaduste parandamiseks, mis peale lõõmutust halvenesid.



Joonis 18. PAN+TiO₂:Sm³⁺ kiirgusspekter erinevatel järellõõmutustemperatuuridel

POLÜAKRÜÜLNITRIILIST ELEKTROKEDRATUD KIU STABILISEERIMISE REŽIIMI OPTIMEERIMINE

Kati Kongi

KOKKUVÕTE

Käesoleva töö peaesmärgiks oli seatud eksperimentaalse PAN fiibrite elektroketruse protsessi käivitamine ja optimeerimine kontrollitavates atmosfääri tingimustes (niiskus) ning PAN fiibermattide stabiliseerimise parameetrite optimeerimine. Töö käigus on laiahaardelise eksperimentaalse töö tulemusena saavutatud alljärgnevad eesmärgid:

- 1) Valmistati polümeerlahused, kus PAN-i lahustina kasutati DMSO-d, millegi kedrati edukalt orienteerimata kiudmatid.
- 2) Konstrueeriti ja käivitati elektroketruse seade, mis võimaldab pingeväljas ning kontrollitud atmosfääri tingimustes kedrata orienteerimata fiibreid mati kujul.
- 3) Leiti optimaalsed parameetrid PAN fiibrite ketramiseks paksusega 400-1000nm.
- 4) Selgus, et stabiliseerimisprotsess on lõplik 280°C juures tõstes temperatuuri 2°C/min, millega on optimeeritud PAN fiibermattide stabiliseerimistingimusi, leidmaks parim sisend fiibrite edasiseks karboniseerimiseks.
- 5) Karboniseerimiseksperimentide tulemusena leiti, et temperatuuril kuni 900°C on fiibermatid amorfsed. Karboniseerimise optimeerimiseks on tarvis ahju, mis ulatub ~1500°C-ni.
- 6) Stabiliseeritud fiibermatte on edukalt kasutatud struktuurse karkassina oksiidsele $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ optilisele hapnikusensorile.

Töö teostamisel on autori roll olnud peamiselt nii ketrusparameetrite kui ka stabiliseerimise ja karboniseerimise parameetrite väljaselgitamisel. Töö väljund stabiliseeritud fiibermattide valmistamise näol omab suurt rakenduslikku fookust, võimaldades edaspidi testida erinevaid hübriidmaterjale ja nende omadusi, kus üheks komponendiks on polümeersed nanofiibrid. Töö eksperimentaalse masinapargi konstrueerimine ja laiem kasutamine on pälvinud suuremat tähelepanu ning on hetkel kasutusel erinevate materjaliteaduslike ja bioloogiliste rakenduste väljatöötamisel.

Magistritöö on üks osa materjalitehnoloogia projektist „Süsinik-nanotorudega rikastatud nanofiibrid ja ketrused“ (proj.nr 3.2.1101.12-0018).

Magistritöö erinevaid osasid on tutvustatud järgmistel rahvusvahelistel konverentsidel:

- 1) „The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes“, 24.-28.juuni 2013, Aalto Ülikool, Espoo, Soome
- 2) E-MRS Spring Meeting, 26.-30.mai 2014, Lille, Prantsusmaa

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] George S.Brady, Henry R.Clauser, John A.Vaccari, *McGraw-Hill Handbooks, Materials Handbook, 15th Edition* (2002)
- [2] Seeram Ramakrishna, Kazutoshi Fujihara, Wee-Eong Teo.Teik-Cheng Lim & Zuwei Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Publishing Co (2005)
- [3] H.Plaisantin, R.Pailler, A.Guette, G.Daude, M.Petraud, B.Barbe, M.Birot, J.P.Pillot, P.Olry „Conversion of cellulosic fibres into carbon fibres: a study of the mechanical properties and correlation with chemical structure“, *Composites Science and Technology* 61/14, 2063-2068 (2001)
- [4] Jieying Zheng, Quanlin Zhao, Zhengfang Ye, „Preparation and characterization of activated carbon fiber (ACF) from cotton woven waste“, *Applied Surface Science*/299, 86-91 (2014)
- [5] E.Mora, C.Blanco, V.Prada, R.Santamaria, M.Granda, R.Menendez, „A study of pitch-based precursors for general purpose carbon fibres“, *Carbon* 40/14, 2719-2725 (2002)
- [6] F.Derbyshire, R.Andrews, D.Jacques, M.Jagtoyen, G.Kimber, T.Rantell, „Synthesis of isotropic carbon fibers and activated carbon fibers from pitch precursors“, *Fuel* 80/3, 345-356 (2001)
- [7] J.F.Kadla, S.Kubo, R.A.Venditti, R.D.Gilbert, A.L.Compere, W.Griffith, „Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications“, *Carbon* 40/15, 2913-2920 (2002)
- [8] Mahendra Thunga, Keke Chen, David Grewell, Michael R.Kessler, „Bio-renewable precursor fibers from lignin/polylactide blends for conversion to carbon fibers“, *Carbon* 68, 159-166 (2013)
- [9] Xuezhu Xu, Jian Zhou, Long Jiang, Gilles Lubineau, Ye Chen, Xiang-Fa Wu, Robert Piere, „Porous core-shell carbon fibers derived from lignin and cellulose nanofibrils“, *Materials Letters* 109, 175-178 (2013)
- [10] Zhengping Zhou, Chulin Lai, Lifeng Zhang, Yong Qian, Haoqing Hou, Darrell H. Reneker, Hao Fong, „Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties“ *Polymer* 50/13, 2999-3006 (2009)

- [11] Arman Sedghi, Reza Eslami Farsani, Ali Shokuhfar, „The effect of commercial polyacrylonitrile fibers characterizations on the produced carbon fibers properties“, *Journal of Materials Processing Technology* 198/1-3, 60-67 (2008)
- [12] Gang Sui, Fengjie Sun, Xiaoping Yang, Jianying Ji, Weihong Zhong, „Highly aligned polyacrylonitrile-based nano-scale carbon fibres with homogeneous structure and desirable properties“, *Composites Science and Technology* 87, 77-85 (2013)
- [13] Zhang Wangxi, Liu Jie, Wu Gang, „Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers“, *Carbon* 41/14, 2805-2812 (2003)
- [14] Salman N. Arshad, Mohammad Naraghi, Ioannis Chasiotis, „Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile“, *Carbon* 49, 1710-1719 (2011)
- [15] Nandana Bhardwaj, Subhas C. Kundu, „Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique“, *Biotechnology Advances* 28/3, 325-347 (2010)
- [16] Shahram Arbab, Ahmad Zeinolebadi, „A procedure for precise determination of thermal stabilization reactions in carbon fiber precursors“, *Polymer Degradation and Stability* 98/12, 2537-2545 (2013)
- [17] Min Jing, Cheng-guo Wang, Qiang Wang, Yu-jun Bai, Bo Zhu, „Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350-600°C“, *Polymer Degradation and Stability* 92, 1737-1742 (2007)
- [18] Stephen Dalton, Frank Heatley, Peter M. Budd, „Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres“, *Polymer* 40/20, 5531-5543 (1999)
- [19] L.I.B. David, A.F. Ismail, „Influence of the thermastabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O₂/N₂ separation“, *Journal of Membrane Science* 213/1-2, 285-291 (2003)
- [20] Olagoke Olabisi, *Handbook of Thermoplastics, Plastics Engineering, Volume 41* (1997)
- [21] Lianjiang Tan, Huifang Chen, Ding Pan, Ning Pan, „Investigation into gelation and crystallization of polyacrylonitrile“, *European Polymer Journal* 45/5, 1617-1624 (2009)
- [22] Xiaofeng Song, Zhaojie Wang, Zhenyu Li, Ce Wang, „Ultrafine porous carbon fibers for SO₂ adsorption via electrospinning of polyacrylonitrile solution“, *Journal of Colloid and Interface Science* 327/2, 388-392 (2008)
- [23] Wei Xie, Haifeng Cheng, Zengyong Chu, Zhaohui Chen, Chunguang Long, „Effect of carbonization temperature on the structure and microwave absorbing properties of hollow carbon fibres“, *Ceramics International* 37/6, 1947-1951 (2011)

- [24] S.K.Nataraj, K.S.Yang, T.M.Aminabhavi, „Polyacrylonitrile-based nanofibers – A state-of-the-art review“, *Progress in Polymer Science* 37/3, 487-513 (2012)
- [25] M.S.A.Rahaman, A.F.Ismail, A.Mustafa, „A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber“, *Polymer Degradation and Stability* 92/8, 1421-1432 (2007)
- [26] P.Bajaj, A.K.Roopanwal, „Thermal stabilization of acrylic precursors for the production of carbon fibers: an overview“, *Journal of Macromolecule Science, Part C* 37/1, 97-147 (2006)
- [27] M.Wu, Q.Wang, K.Li, Y.Wu, H.Liu, „Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers“, *Polymer Degradation and Stability* 97, 1511-1519 (2012)
- [28] N.Yusof, A.F.Ismail, „Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review“, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93, 1-13 (2012)
- [29] Z.Zhou, K.Liu, L.Zhang, J.Li, H.Hou, D.H.Reneker, H.Fong, „Graphitic carbon nanofibers developed from bundles of aligned electrospun polyacrylonitrile nanofibers containing phosphoric acid“, *Polymer* 51/11, 2360-2367 (2010)
- [30] H.G.Chae, Y.H.Choi, M.L.Minus, S.Kumar, „Carbon nanotube reinforced small diameter polyacrylonitrile based carbon fiber“, *Composites Science and Technology* 69/3-4, 406-413 (2009)
- [31] H.G.Chae, T.V.Sreekumar, T.Uchida, S.Kumar, „A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber“, *Polymer* 46/24, 10925-10935 (2005)
- [32] N.McEvoy, N.Peltekis, S.Kumar, E.Rezvani, H.Nolan, G.P.Keeley, W.J.Blau, G.S.Duesberg, „Synthesis and analysis of thin conducting pyrolytic carbon films“, *Carbon* 50, 1216-1226 (2012)
- [33] M.A.Montes-Moran, R.J.Young, „Raman spectroscopy study of high-modulus carbon fibres: effect of plasma-treatment on the interfacial properties of single-fibre-epoxy composites: Part II: Characterisation of the fibre-matrix interface“, *Carbon* 40/6, 857-875 (2002)
- [34] W.Xie, H.Cheng, Z.Chu, Z.Chen, „Effect of carbonization time on the structure and electromagnetic parameters of porous-hollow carbon fibres“, *Ceramics International* 35/7, 2705-2710 (2009)

- [35] D.H.Kim, H.-J.Koo, J.S.Jur, M.Woodroof, B.Kalanyan, K.Lee, C.K.Devine, G.N.Parsons, *Nanoscale* 4, 4731–4738 (2012)
- [36] M.Eltermann, S.Lange, K.Utt, U.Joost, I.Kink, V.Kiisk, I.Sildos, „TiO₂ Nano-Powders as Potential Low-Temperature Optical Gas Sensors“, *Key Engineering Materials*, 605, 368-371 (2014)

OPTIMIZATION OF STABILIZATION CONDITIONS FOR ELECTROSPUN POLYACRYLONITRILE FIBERS

By Kati Kongi

SUMMARY

The aim of this research was to conduct and optimize the experimental electrospinning setup for producing polyacrylonitrile fibers in controllable conditions. The main purpose was to optimize the stabilization parameters for electrospun polyacrylonitrile fibers to prepare them for further carbonization process.

The main experimental results for the extensive experimental research are as follows:

1. Polymeric solutions with PAN and DMSO were prepared and spun into non-oriented fiber mats successfully.
2. The electrospinning set-up was prepared which is able to spin non-oriented fibermats in controllable conditions under tension
3. The optimal parameters for spinning PAN fibers with the diameters of 400-1000nm were established
4. Optimization of the stabilization conditions for PAN fiber mats were achieved which lead to finding the best input for further carbonization
5. It has found that after carbonization at 900°C the PAN fiber mats are amorphous. To optimize the process of carbonization there is the need for a furnace which reaches up to ~1500°C.
6. Stabilized fibermats have been successfully used as structural carcass of $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ optical oxygen sensor

The author role for conducting the research was to develop and evaluate electrospinning, stabilization and carbonization conditions. The produced stabilized fibermats are widely applicable and suitable for using as polymeric nanofibers in different hybrid materials. Construction and utilization of the experimental machinery has received attention and is in use for developing different applications in material science and biology.

The master thesis is part from the materials science project “Carbon nano-tube reinforced electrspun nanofibres and yarns“(proj. nr 3.2.1101.12-0018).

Different parts of the master thesis have been introduced in international conferences as follows:

- 1) „The Fourteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes“, 24.-28.06.2013, Aalto University, Espoo, Finland
- 2) E-MRS Spring Meeting, 26.-30.05.2014, Lille, France

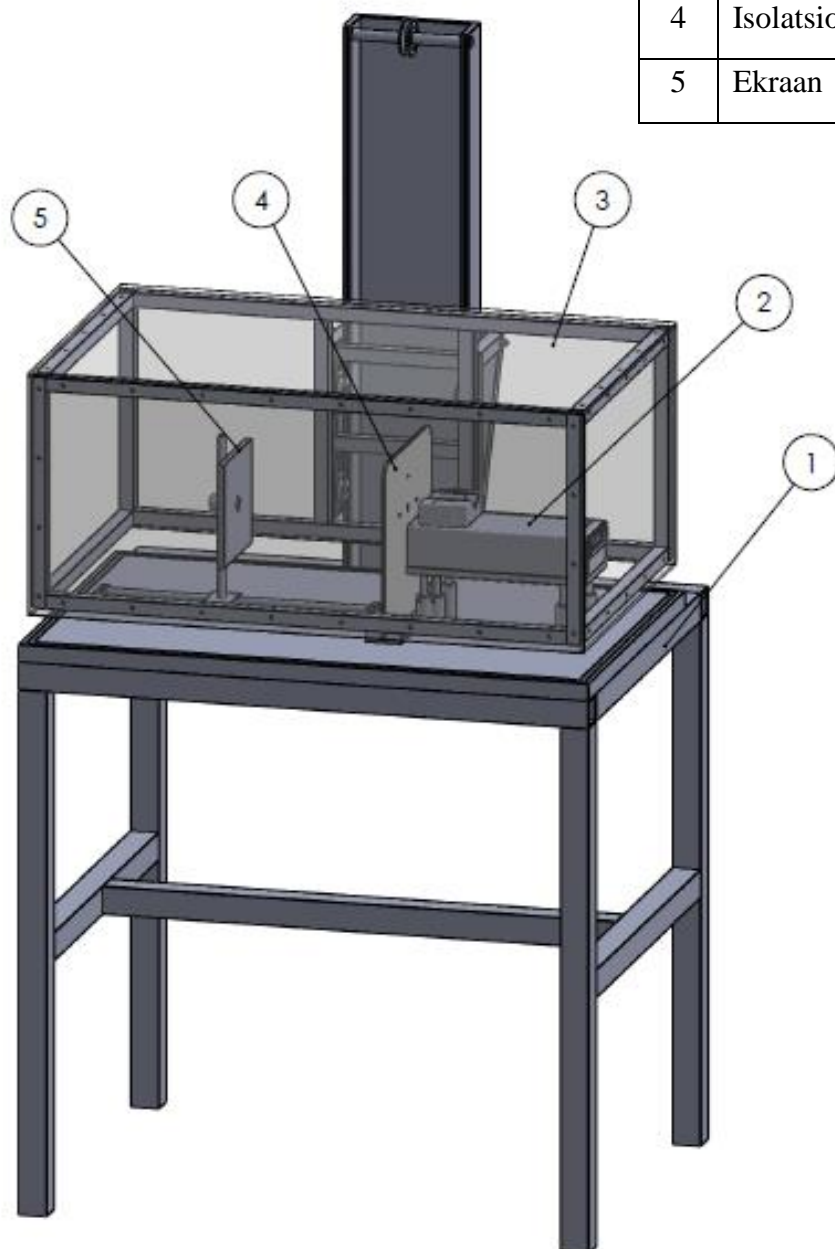
TÄNUAVALDUSED

Ma soovin tänada kõiki, kes panustasid mu magistritöö valmimise protsessi. Suurimat tänu avaldan oma juhendajale Sven Langele ja kaasjuhendajale Madis Umalasele. Lisaks tänan väga kasulike nõuannete eest Jevgeni Šulgat, Martin Järvekülge ning mõõtmistel aidanud Kathriin Utti ja Rando Saart. Retsenseerimise eest tänan Tanel Tättet.

Töö teostamist on toetanud Eesti Teadusfond grandiga 9281.

LISA 1 – Elektroketruse seadme joonis

Nr	Nimetus
1	Alusraam
2	Süstlapump
3	Üles-alla liigutatav korpus
4	Isolatsiooniplaat
5	Ekraan



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina,

Kati Kongi,
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Polüakrüültriilist elektrokedratud kiu stabiliseerimise režiimi optimeerimine“,
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on

Sven Lange,
(*juhendaja nimi*)

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **29.05.2014**